

---

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

---

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020000002477 A  
(43)Date of publication of application: 15.01.2000

(21)Application number: 1019980023258  
(22)Date of filing: 20.06.1998

(71)Applicant: KOREA ADVANCED  
INSTITUTE OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY

(72)Inventor: EOM, SEONG JIN  
HAN, SEONG HWAN  
JANG, BYEONG MAN  
JU, O SIM  
JUNG, GWANG DEOK

(51)Int. Cl. B01J 29 /06  
B01J 21 /04  
B01J 21 /08

---

(54) MODIFIED SOLID-ACID CATALYZER AND DIMETHYL ETHER PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: A dimethyl ether production method is provided to produce the dimethyl ether in high carbon monoxide conversion rate, selection degree and receiving rate from syngas. CONSTITUTION: A modified solid-acid catalyzer production comprises: a process of the solid-acid catalyzer with the aqueous solution containing the alkali and the formaldehyde from 0.001 to 10N at the degree from 0 to 100&deg;C for 10 to 20 minutes; herein, polystyrene-divinyl-benzene copolymer containing zeolite, silica/alumina, alumina, noncrystalline phosphoric sulfate sulfuric-acid is used as a solid-acid catalyzer.

COPYRIGHT 2000 KIPO

Legal Status

Date of request for an examination (19980620)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20001108)

Patent registration number (1002886110000)

Date of registration (20010208)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Express Mail No. EV746681278US

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

(19) 대한민국특허청 (KR)  
(12) 등록특허공보 (B1)

(51) . Int. Cl. 6  
B01J 29/06  
B01J 21/04

(45) 공고일자 2001년07월12일  
(11) 등록번호 10-0288611  
(24) 등록일자 2001년02월08일

(21) 출원번호 10-1998-0023258  
(22) 출원일자 1998년06월20일

(65) 공개번호 특2000-0002477  
(43) 공개일자 2000년01월15일

(73) 특허권자 한국과학기술연구원  
박호균  
서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 엄성진  
서울특별시 강남구 대치동 청실아파트 14-1003  
한성환  
경기도 성남시 분당구 수내동 34 금호아파트 107-1301  
장병만  
서울특별시 성동구 금호동 4가 1011번지  
주오심  
서울특별시 성북구 장위1동 233-42 창경빌라 206호  
정광덕  
서울특별시 강동구 길2동 337-4

(74) 대리인 오규환  
장성구

심사관 : 성영환

(54) 개질된고체산촉매및이를이용한디메틸에테르의제조

요약

본 발명은 포름알데히드로 처리함으로써 고체 산 촉매를 개질하는 방법 및 이의 여러 가지 응용에 관한 것으로서, 본 발명에 따라 개질된 산촉매를 사용하면 합성가스로부터 높은 일산화탄소 전환율 및 선택도와 수율로 디메틸에테르를 제조할 수 있다. 본 발명에 따라 개질된 산 촉매는 메탄올의 탈수반응에 의한 디메틸에테르의 합성 이외에도, 에탄올의 탈수반응에 의한 에틸렌의 합성, 에틸렌옥사이드의 수화반응에 의한 에틸렌글리콜의 합성 등 다양한 반응에서 높은 전환율 및 수율을 제공할 수 있다.

명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 포름알데히드로 처리됨으로써 개질된 고체 산 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 디메틸에테르의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 개질된 산 촉매를 이용하여 행해지는 에탄올의 탈수소반응에 의한 에틸렌의 합성 및 에틸렌옥사이드의 수화반응에 의한 에틸렌글리콜의 합성에 관한 것이다.

디메틸에테르는 그 물리적, 화학적 특성이 LPG와 유사하거나 오히려 여러 면에서 우수하여 에어로졸 추진체, 디젤 연료의 대체물질 및 화학반응의 중간체로 사용할 수 있어 최근 주목받고 있는 산소 함유 화합물이다.

디메틸에테르를 합성하는 전형적인 방법은 메탄올을 산 촉매로서의 진한 황산 촉매와 반응시키는 방법인데, 이 방법은 황산을 재생하는데 많은 비용이 들고 황산의 특성상 반응중에 생기는 물과 반응하여 폭발을 일으킬 위험이 있어 비용과 안전상 많은 문제점이 있다. 디메틸에테르가 가장 주목받고 있는 용도인 디젤연료의 대체물질로 사용되기 위해서는 보다 싼값으로 공급되어야 하는데, 산 촉매의 존재하에서 메탄올의 탈수반응을 통하여 얻어지는 디메틸에테르는 메탄올을 합성가스로부터 합성한 후 이를 산 촉매 반응을 통해 합성하는 것이기 때문에 메탄올 보다 가격 면에서 훨씬 비싸고, 열역학적으로 메탄올 합성 반응은 그 특성상 전환율이 제한된다.

이를 해결하기 위해 메탄올 합성 촉매와 탈수반응 산 촉매를 혼합한 혼성 촉매를 사용하여 합성가스로부터 직접 디메틸에테르를 합성하는 방법이 개발되었다. 혼성 촉매를 사용하는 디메틸에테르 합성 공정은 탈수반응을 통해 생성물인 메탄올이 제거되고 탈수반응과정에서 생긴 물이 수성반응을 통해 제거되어 촉매의 특성이 개선되고 일산화탄소의 전환율과 디메틸에테르의 수율이 증가하게 된다. 즉, 합성가스로부터 직접 디메틸에테르를 합성하는 반응과정에서 혼성 촉매 상에서는 동시에 세가지 반응 (메탄올 합성 반응, 수성 반응 및 탈수 반응)이 진행되며 동시에 진행되는 각 반응은 다른 반응의 문제점을 화학적으로 제거해주는 효과를 나타낸다.

메탄올 합성 반응의 촉매로는, 구리 금속을 기본으로 하고 아연, 알루미늄 또는 크롬, 티타늄 등의 물질을 이용하여 지지체를 변화시키거나 산화물을 여러 가지 비율로 혼합한 삼상 촉매가 주로 사용되며, 이 촉매는 수성 반응 및 역수성 반응에도 활성을 나타낸다. 또한, 메탄올의 탈수반응에는 산 촉매가 주로 사용되며, 예로는 알루미늄, 제올라이트, 실리카/알루미늄, 금속 염, 이온교환수지, 혼합된 금속산화물 등이 있다. 상기 혼성 촉매를 사용하는 디메틸에테르 합성 공정에서는 혼성 촉매 중의 산 촉매의 특성이 반응물인 합성가스의 전환 및 생성물의 선택도와 수율에 큰 영향을 미치게 된다.

최근에는 이러한 산 촉매와 메탄올 합성 촉매를 물리적으로 혼합하여 사용하는 대신 유효성분을 함침법으로 합성한 촉매를 사용하는 방법도 제시되었다. 예를 들어, 미국 특허 제5,254,596호에서는 테트라이소프로필티타네이트를 암모니아로 침전시킨 후 여과하고 이를 질산아연 6수화물 및 질산제2철에 함침시켜  $Zn_xTi_yO_z$  형태의 촉매를 제조하고 이를 사용하여 합성가스로부터 디메틸에테르를 합성하였다. 또한, 미국 특허 제4,328,129호에서는 감마-알루미나 지지체에 3 중량%의 로듐과 6.5 중량%의 몰리브덴을 담지시킨 촉매를 사용하여 230 psi, 220 - 280 °C의 조건하에서 합성가스로부터 반응물 조성  $CO:H_2$  이 1:2인 경우에는 일산화탄소 기준으로 27.1 - 57.3 %의 디메틸에테르와 메탄올로의 전환율을 얻었으며, 반응물 조성  $CO:H_2$  이 1:1인 경우에는 28.2 - 42.2 %의 전환율을 얻었다.

또한, 미국 특허 제4,375,424호에서는 감마-알루미나를 질산구리와 질산아연 용액에 담구어 촉매를 제조하였으며, 1700 psi, 100 - 275 °C, 3000의 GHSV, 반응물의 조성  $CO:H_2 = "1:1"$ 에서 CO 전환율 5.8 - 70.4 % 및 디메틸에테르 전환율 2.8 - 94.4%를 얻었다.

한편, 디메틸에테르 합성에 사용되는 산촉매의 성능을 개선하려는 연구도 많이 행해져왔는데, 대부분의 경우는 부산물을 생성시키는 강산점을 알칼리금속으로 피독시키거나 열처리 방법을 사용하여 산점의 양을 조절하여 부반응을 최대한 억제하거나, 또는 활성 원소를 감마-알루미나에 담지시켜 디메틸에테르의 수율과 선택도를 향상시키려는 시도였다. 그의 한 예로서, 미국 특허 제4,595,785호에서는 감마-알루미나에 1%의 티타니아를 담지시킨 촉매를 사용하여 103.4 kPa, 400 °C에서 메탄올의 탈수반응을 수행하여 57.5 %의 디메틸에테르, 20 %의 메탄올 및 22.5 %의 물을 포함하는 응축 생성물을 얻었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 합성가스로부터의 디메틸에테르의 합성 반응에 활성을 보이는 산 촉매의 특성을 변화시켜 보다 높은 수율 및 선택도로 디메틸에테르를 합성하고, 또한 이를 활용하여 여러 고체산 반응에서의 반응성 향상을 달성하고자 하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명에서는 고체 산 촉매를 0.001 내지 10 N의 알칼리 및 0.001 내지 10 N 포름알데히드를 함유하는 수용액으로 0 내지 100 °C의 온도 범위에서 20분 내지 10 시간 동안 처리하는 것을 포함하는 개질된 고체산 촉매의 제조방법을 제공한다.

본 발명에서는 상기 방법에 의해 제조된 개질된 고체산 촉매를 제공한다.

또한, 본 발명에서는 상기 개질 촉매를 이용하여 디메틸에테르를 제조하는 방법을 제공한다.

또한, 본 발명에서는 상기 개질 촉매를, 고체산을 이용하는 여러 가지 반응에 적용하는 방법을 제공한다.

이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

본 발명에서는 합성가스로부터 디메틸에테르를 합성하기 위해 혼성 촉매를 사용하는데, 메탄올의 탈수반응에 사용되는 산 촉매와 혼합될 메탄올 합성 촉매는 상업적으로 구입가능한 촉매일 수 있으며, 구리/산화아연/알루미나로 구성된 삼성분계 촉매가 바람직하게 사용될 수 있다.

본 발명에 사용될 수 있는 산 촉매는 제올라이트, 실리카/알루미나, 알루미나, 금속염(주로 비결정질 인산염 또는 황산염이 침착된(deposited) 금속 산화물), 이온교환수지(주로 설폰산기를 함유하는 폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체), 산성 금속 산화물 등이다.

본 발명에 따르면 산 촉매는, 상업적으로 구입 가능한 통상의 고체 산 촉매를 0.001 내지 10 N의 알칼리 및 0.001 내지 10 N의 포름알데히드를 함유하는 수용액에서 0 내지 100 °C의 온도범위에서 0.1 내지 7일 동안 교반처리한 후 이를 중성이 될 때 까지 수세한 다음, 상온 내지 500 °C 범위의 온도에서 1 시간 내지 7일 동안 건조함으로써 제조할 수 있다.

포름알데히드와 함께 사용되는 상기 알칼리 성분으로는  $K_2NO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , NaOH, KOH 등이 바람직하며, 알칼리 토 금속 염도 사용할 수 있다.

상기 알칼리와 포름알데히드의 농도는 바람직하게는 0.05 내지 5 N, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 3 N이며, 포름알데히드 처리 온도는 바람직하게는 10 내지 80 °C, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 °C이고, 처리 시간은 바람직하게는 20 분 내지 10 시간, 더욱 바람직하게는 1 내지 6 시간이다.

또한, 포름알데히드 처리 후의 건조는 바람직하게는 100 내지 250 °C, 더욱 바람직하게는 100 내지 180 °C 범위의 온도에서 바람직하게는 1 내지 30 시간, 더욱 바람직하게는 15 내지 25 시간 동안 수행한다.

이와 같이 포름알데히드를 사용하여 개질된 본 발명에 따른 산 촉매는 합성 가스로부터 디메틸에테르를 합성하는데 유용하게 사용할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 개질 촉매와 통상의 메탄을 합성 촉매가 혼합된 혼성 촉매의 존재하에 합성 가스( $\text{CO:H}_2 = "1:1"$  내지 2)를 100 내지 100,000의 GHSV로 도입하고 150 내지 350 범위의 온도 및 상압 내지 100 기압 범위의 압력을 유지시킴으로써 디메틸에테르를 높은 선택도 및 수율로 합성할 수 있다.

본 발명에 따른 개질 촉매는 합성가스로부터 디메틸에테르를 합성하는 공정 뿐 아니라 고체 산 촉매를 이용하는 대부분의 반응에서 그 반응의 활성과 선택성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 개질 촉매는 에탄올에서 에틸렌을 합성하는 탈수반응, 에틸렌 옥사이드의 수화반응, 방향족 화합물의 알킬화반응 및 이성화반응, 불포화탄화수소의 이성화반응, 방향족알킬 화합물 또는 포화탄화수소의 분해 및 개질반응에서도 증가된 활성과 선택성을 나타낼 수 있다.

하기 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하며, 이로써 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1

감마-알루미나(스트렘(strem), 65-115 메쉬) 2 g과  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 g을 물 100 ml에 넣고,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가 완전히 용해될 때 까지 교반한 후, 여기에 37 % 포름알데히드 수용액 8.4 ml를 가하였다. 혼합용액의 온도를 25 ℃로 유지하면서 4 시간 동안 교반을 계속하였으며, 반응이 완료된 후 반응물을 여과하고 증류수로 수세한 다음 150 ℃에서 24시간 동안 건조하였다.

상기와 같이하여 제조된 촉매 0.25 g을 상업용 메탄을 합성 촉매 0.25 g과 혼합하여 이를 3/8" 스테인레스강 반응기에 충전하였다. 충전된 촉매를 반응 전에 10 cc/분의 속도로 5% 수소 가스로 250 ℃에서 2시간 동안 환원시켰다. 반응기에 합성가스  $\text{CO/H}_2$  (1:1)를 4500의 GHSV로 도입하고 반응 온도와 압력을 각각 250 ℃ 및 800 psi로 유지하여 디메틸에테르 합성 반응을 수행하였으며, 반응생성물의 분석 결과는 하기 표 1에 나타내었다. 비교를 위해 산 촉매로서 포름알데히드 처리되지 않은 알루미나를 사용하여 상기 반응을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[표 1]

촉매	CO 전환율 (%)	디메틸에테르 선택도 (%)	디메틸에테르 수율 (%)
메탄올 합성 촉매 + 미처리된 감마-알루미나	52.8	64.1	33.9
메탄올 합성 촉매 + 포름알데히드 처리된 감마-알루미나	67.0	79.5	53.3

#### 실시예 2

상기 실시예 1에서 감마-알루미나 대신에 ZSM-5을 사용하고 반응 온도를 260 ℃로 한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

촉매	CO 전환율 (%)	디메틸에테르 선택도 (%)	디메틸에테르 수율 (%)
메탄올 합성 촉매 + 미처리된 ZSM-5	46.1	18.0	8.32
메탄올 합성 촉매 + 포름알데히드 처리된 ZSM-5	45.1	66.8	30.2

#### 실시예 3

상기 실시예 1에서 감마-알루미나 대신에 Y-타입 제올라이트를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3]

촉매	CO 전환율 (%)	디메틸에테르 선택도 (%)	디메틸에테르 수율 (%)
메탄올 합성 촉매 + 미처리된 Y-타입 제올라이트	36.2	14.2	6.54
메탄올 합성 촉매 + 포름알데히드 처리된 Y-타입 제올라이트	35.5	52.5	23.7

실시예 4

상기 실시예 1에서 감마-알루미나 대신에 실리카-알루미나를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[표 4]

촉매	CO 전환율 (%)	디메틸에테르 선택도 (%)	디메틸에테르 수율 (%)
메탄올 합성 촉매 + 미처리된 실리카-알루미나	37.0	44.9	23.7
메탄올 합성 촉매 + 포름알데히드 처리된 실리카-알루미나	46.9	55.7	37.3

실시예 5

상기 실시예 1에서 감마-알루미나 대신에  $ZnO/Al_2O_3$  을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[표 5]

촉매	CO 전환율 (%)	디메틸에테르 선택도 (%)	디메틸에테르 수율 (%)
메탄올 합성 촉매 + 미처리된 $ZnO/Al_2O_3$	39.4	53.6	27.1
메탄올 합성 촉매 + 포름알데히드 처리된 $ZnO/Al_2O_3$	49.3	67.0	33.0

실시예 6

상기 실시예 1에서 감마-알루미나 대신에  $TiO_2/SiO_2$  을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[표 6]

촉매	CO 전환율 (%)	디메틸에테르 선택도 (%)	디메틸에테르 수율 (%)
메탄올 합성 촉매 + 미처리된 $TiO_2/SiO_2$	40.5	54.3	26.8
메탄올 합성 촉매 + 포름알데히드 처리된 $TiO_2/SiO_2$	49.3	66.3	32.7

실시예 7

상기 실시예 1에서 감마-알루미나 대신에  $NiO/Al_2O_3$  을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

[표 7]

촉매	CO 전환율 (%)	디메틸에테르 선택도 (%)	디메틸에테르 수율 (%)
메탄올 합성 촉매 + 미처리된 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	38.7	51.6	25.6
메탄올 합성 촉매 + 포름알데히드 처리된 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	49.6	66.1	32.8

#### 실시예 8

상기 실시예 1에서 감마-알루미나 대신에  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

[표 8]

촉매	CO 전환율 (%)	디메틸에테르 선택도 (%)	디메틸에테르 수율 (%)
메탄올 합성 촉매 + 미처리된 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	40.4	54.6	25.6
메탄올 합성 촉매 + 포름알데히드 처리된 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	47.6	64.2	30.1

#### 발명의 효과

이상에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따라 포름알데히드로 개질된 산 촉매는 합성가스로부터 디메틸에테르 합성에 사용할 때 높은 일산화탄소 전환율과 디메틸에테르 선택도 및 수율을 제공한다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

고체 산 촉매를 0.001 내지 10 N의 알칼리 및 0.001 내지 10 N 포름알데히드를 함유하는 수용액으로 0 내지 100 ℃ 의 온도 범위에서 20분 내지 10 시간 동안 처리하는 것을 포함하는 개질된 고체 산 촉매의 제조방법.

##### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 고체산 촉매가 제올라이트, 실리카/알루미나, 알루미나, 비결정질 인산염 또는 황산염이 침착된 금속 산화물, 설편 산기를 함유하는 폴리스티렌-디비닐벤젠 공중합체 및 산성 금속 산화물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리가  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH 또는 KOH인 것을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리 농도 및 포름알데히드의 농도가 0.05 내지 5 N 범위이고, 10 내지 80 ℃ 범위의 온도에서 1 내지 6 시간 동안 처리하는 것을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 5.



제 1 항에 있어서,

상기 처리된 촉매를 중성이 될 때 까지 수세한 후 상온 내지 500 ℃ 범위의 온도에서 1 시간 내지 7일 동안 건조하는 것을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기 건조를 100 내지 250 ℃ 범위의 온도에서 1 내지 30 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 개질된 고체산 촉매.

청구항 8.

제 7 항에 따른 개질된 고체산 촉매와 메탄올 합성 촉매가 혼합된 혼성 촉매의 존재하에 합성 가스를 100 내지 100,000 GHSV로 도입하고 150 내지 350℃ 범위의 온도 및 상압 내지 100 기압 범위의 압력을 유지시키는 것을 포함하는 디메틸에테르의 제조 방법.